

2、E4387-04

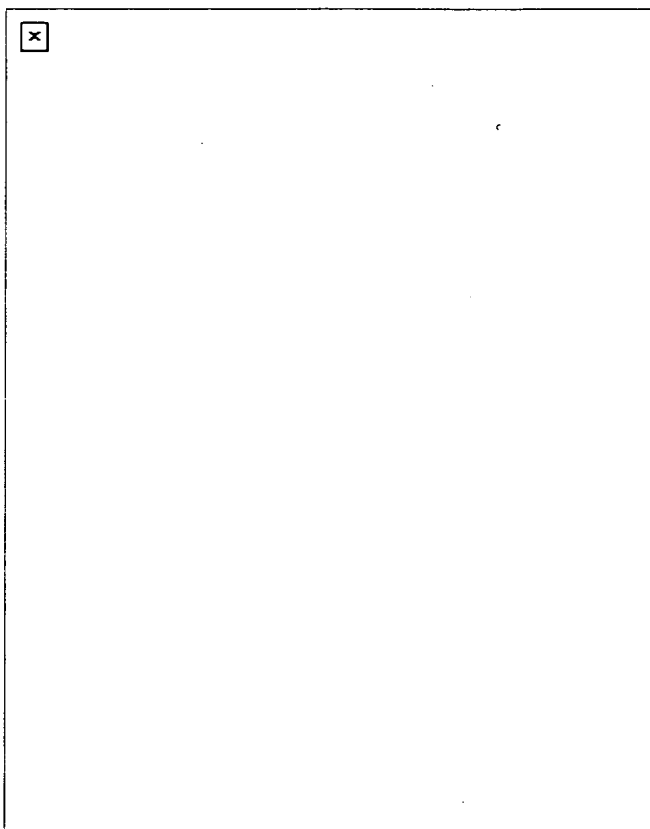
ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ITS MANUFACTURE, AND FLUID PASSAGE

Patent number: JP6267556
Publication date: 1994-09-22
Inventor: MAEDA HIDEO; others: 02
Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
- international: H01M8/02; H01M8/10
- european:
Application number: JP19930075116 19930310
Priority number(s):

Abstract of JP6267556

PURPOSE:To obtain an electrochemical device and its manufacture, and a fluid passage, which can improve the reaction property and the utilization factor by using a thin electrolyte membrane.

CONSTITUTION:Electrodes 2 and 3 are provided on both side of a solid high polymer electrolyts 21, and the solid high polymer electrolyte 21 is a membrane made by contracting a high polymer electrolyte swelled by an organic solvent or its water solution, in the thickness direction. On the surface of the above membrane, an uneven plane may be form, a catalyst layer may be formed, or particles of a catalyst may be carried.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267556

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数24 FD (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平5-75116

(22)出願日 平成5年(1993)3月10日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 前田 秀雄

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

(72)発明者 光田 憲朗

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

(72)発明者 柏原 正信

姫路市千代田町840番地 三菱電機株式会社姫路製作所内

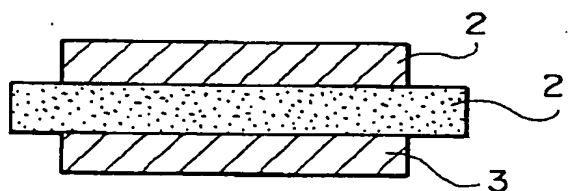
(74)代理人 弁理士 田澤 博昭 (外1名)

(54)【発明の名称】 電気化学デバイスとその製造方法及び流体流路

(57)【要約】

【目的】 薄い電解質膜を用いることにより、膜の反応性及び利用率を高めることができる電気化学デバイスとその製造方法及び流体流路を得ることを目的とする。

【構成】 固体高分子電解質21の両面に電極2、3を設け、固体高分子電解質21は、有機溶媒またはその水溶液により膨潤させた高分子電解質を厚み方向に収縮させた膜である。当該膜は、表面に凹凸を形成しても、また触媒層を形成してもよく、表面に触媒粒子を担持してもよい。



2 : アノード電極 (電極)

3 : カソード電極 (電極)

21 : 高分子電解質膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質の両面に電極を設けた電気化学デバイスにおいて、前記固体高分子電解質は、有機溶媒またはその水溶液により膨潤させた高分子電解質を厚み方向に収縮させた膜であることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項2】 前記有機溶媒は、アルコール、エーテル、アルデヒドまたはケトンのいずれか1種であることを特徴とする請求項1記載の電気化学デバイス。

【請求項3】 前記アルコールは、イソプロパノールであることを特徴とする請求項2記載の電気化学デバイス。

【請求項4】 前記膜の表面に凹凸を形成したことを特徴とする請求項1記載の電気化学デバイス。

【請求項5】 前記膜の表面に触媒層を形成したことを特徴とする請求項1または4に記載の電気化学デバイス。

【請求項6】 前記膜の表面に触媒粒子を担持したことを特徴とする請求項1または4に記載の電気化学デバイス。

【請求項7】 前記触媒は周期表8族元素であることを特徴とする請求項5または6に記載の電気化学デバイス。

【請求項8】 固体高分子電解質の両面に電極を設けた電気化学デバイスにおいて、前記固体高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液により膨潤させ、前記電極とともに加圧一体化したことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項9】 固体高分子電解質の両面に電極を設けた電気化学デバイスにおいて、前記各電極の各々の電極面積が異なり、かつ、各々の電極の端部が前記固体高分子電解質に対して対称の位置にないことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項10】 固体高分子電解質の両面に電極を設けた電気化学デバイスの製造方法において、高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液に浸漬し膨潤させ、該高分子電解質の周囲を固定した後に乾燥し、該高分子電解質を厚み方向に収縮させることを特徴とする電気化学デバイスの製造方法。

【請求項11】 前記高分子電解質を膨潤させた後に、その表面に凹凸を形成することを特徴とする請求項10記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項12】 固体高分子電解質の両面に電極を設けた電気化学デバイスの製造方法において、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布して該表面を膨潤させ、その後乾燥させて該高分子電解質の表面に触媒層を形成することを特徴とする電気化学デバイスの製造方法。

【請求項13】 前記高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布すると同時に、前

記表面に凹凸を形成することを特徴とする請求項12記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項14】 前記触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液は、前記触媒粒子を溶液中に懸濁させた懸濁液であることを特徴とする請求項12または13に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項15】 前記有機溶媒またはその水溶液は、高分子電解質の含有量が2%以下であることを特徴とする請求項12から14のいずれか1項記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項16】 前記水溶液は、イソプロパノールの含有量が30%以下であることを特徴とする請求項12から15のいずれか1項記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項17】 流体を供給する流体流路において、該流路の内側に、所定の温度以上の温度領域では該流路の断面積を小さくする方向に変形し、所定の温度未満の温度領域では前記方向と相反する方向に変形する流量制御部材を設けたことを特徴とする流体流路。

【請求項18】 流体を供給する流体流路において、該流路の内側に所定の組成の流体に接した場合に膨潤する材料を用いた流量制御部材を設けたことを特徴とする流体流路。

【請求項19】 前記材料を、水分を吸収して膨潤する高分子吸水材としたことを特徴とする請求項18記載の流体流路。

【請求項20】 流体を供給する流体流路において、該流路の内側に、前記流体に含まれる所定の流体成分が、所定の濃度以上の濃度の場合に該流体成分を吸収して膨潤し、所定の濃度未満の濃度の場合に該流体成分を放出して収縮する材料を用いた流量制御部材を設けたことを特徴とする流体流路。

【請求項21】 前記材料を、水素を吸収、放出する水素吸蔵合金としたことを特徴とする請求項20記載の流体流路。

【請求項22】 前記流路を、並列に配置した複数の流路部としたことを特徴とする請求項17から21のいずれか1項記載の流体流路。

【請求項23】 前記流量制御部材を流路の出口側に設けたことを特徴とする請求項17から21のいずれか1項記載の流体流路。

【請求項24】 前記流路を、複数の溝が形成された流路板としたことを特徴とする請求項17から21のいずれか1項記載の流体流路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電気化学的な反応を利用して発電、除湿、ガス濃度測定等を行なう電気化学デバイスとその製造方法及び流体流路に関するものである。

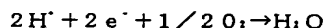
【0002】

【従来の技術】電気化学デバイスは、電気化学的な反応を利用して発電したり、ガスを精製したりするための基本的な反応が行われるデバイスである。このデバイスの一例である燃料電池は、電解質体の両側に接触した電極の一方に燃料を他方には酸化剤を供給し、燃料の酸化を電池内で電気化学的に反応させることにより化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものであり、例えば、固体高分子型燃料電池では電解質体としての固体高分子膜とガス拡散電極、あるいはその一体化物を指すことになる。

【0003】図25は典型的な、プロトン導電性の固体高分子電解質型燃料電池を示す断面図である。図においてアノード反応



カソード反応



このときアノード電極2上で水素はプロトンとなり、水を伴って電解質膜1中をカソード電極3まで移動しカソード電極3上で酸素と反応して水を生ずる。従って、この反応が生じている時、電極の細孔内ではガスと液体の水が出入りし、かつ電極の基材内は電子が流れている。このときに流す電流は、時には 1 A/cm^2 を超える大きなものとなり、電池特性向上のためには、実際に反応が行われる電解質膜1と電極の界面の面積を大きくするために、例えば、特開平3-167752号公報に開示されているように凹凸のある面を押し付ける工夫を行ったり、特公平2-4978号公報に開示されているように膜の表面を研磨剤で削って粗面化したりする方法が提案されている。また、電解質膜の表面に触媒や電極を定着させるために、特公平2-4978号公報や特開平3-208262号公報では、加熱プレスや、溶媒中での加熱プレスの方法が提案されている。また、特開平4-329264号公報等も提案されている。

【0005】また、電気化学反応の継続には、ガスと水の供給・排出と電流の取り出しが必要になる。そこで燃料電池から電流を取り出し、しかもガスと水を効率よく流通させる流体流動フィールド板としては、例えば特開平3-205763号公報に開示されたものが提案されている。図26は流体流動板5の平面図である。図において、10は主表面、11は電極支持部分、12は流体供給口、13は流体入口、14は流体出口、15は流体排出口である。流体供給口12よりガスを供給すると供給されたガスは主表面10と電解質体1により空間を囲まれるので流体入口13よりカソード電極13に入る。ここではガスの主流はカソード電極3と電極支持部11に誘導されてカソードガス流路7に沿って流れ、カソード電極3の各部分で消費されなかったガス及び発生したガスが流体出口14を経て流体排出口15より排出される。ここで酸素をガス流体供給口12より供給してカソ

で、1は固体高分子電解質膜、2はアノード電極、3はカソード電極、4、5は導電性の流体流動板、6はアノードガス流路、7はカソードガス流路である。固体高分子電解質膜1としては、パーフルオロスルホン酸膜が近年高性能な膜として使用されている。また、電極2、3としては、特開平3-25856号公報に開示されているように導電性材料に触媒粉末と結着剤を混練して成形したものが使われている。

【0004】次に動作について説明する。アノード電極2に水素ガス、カソード電極3に酸素を供給して外部回路を通してアノード電極2およびカソード電極3より電流を取り出すと下記のような反応が起こる。



ードガス流路7に流通させて、同時にアノード側も水を含んだ水素をアノードガス流路6に流通させ、流体流動板4、5を電氣的に外部で接続すれば、カソード電極3上では式(2)の反応が起こり未反応ガスと水が流体出口14を経て流体排出口15から排出される。一方、アノード電極2でも同様に未反応ガスが排出される。この場合、電子はアノード電極2から電極支持部分を経由して流体流動板4を通して流れる。上記のような代表的な高分子電解質型燃料電池では電極面積あたり 1 A/cm^2 以上の高電流を取り出すことができ、例えば電極面積が 100 cm^2 程度の燃料電池では単セルを流れる電流は実に 100 A 以上となる。電流を流す際の抵抗ロスを少なくするためには、断面積を広くかつ長さを短くすることが基本となる。燃料電池の積層体の単セルの厚みは 1 cm 以下であり、抵抗ロスの少ない効率的な電流の経路をとると、導体でできた流体流動板を経由することになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の固体高分子電解質型燃料電池は以上のように構成されているので、研磨剤による粗面化が施された燃料電池では、高価な膜を無駄にすることになり、また、凹凸のある面を有する電解質膜では、膜に過大なストレスが加わり、歪んだり破れてしまう危険性があった。また、加熱してプレスする方法では、複雑な装置を必要とし、また工程上も触媒粒子と有機溶媒が共存する状態での加熱は危険を伴うものであった。また、電解質膜では、反応による水素イオンの移動だけでなく、水素イオンに伴って水もカソード側へ移動するために、カソード側で生じた水により、反応に必要なガスの拡散が妨げられるなどの問題点があった。そこで、薄い膜の導入が求められていた。また、積層した構造体では、各セルへのガスの分配やセル内でも各流路への均一なガスの分配が効率の高い運転には必要であったが、流体流動板を薄くするために、流路が細く

なり均一なガスの分配を実現することが困難であるなどの問題点があった。

【0007】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、薄い電解質膜を用いることにより、膜の反応性及び利用率を高めることができる電気化学デバイスとその製造方法及び流体流路を得ることを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係る電気化学デバイスは、固体高分子電解質の両面に電極を設けたもので、前記固体高分子電解質を、有機溶媒またはその水溶液により膨潤させた高分子電解質を厚み方向に収縮させた膜としたものである。

【0009】また、請求項2の発明に係る電気化学デバイスは、前記有機溶媒を、アルコール、エーテル、アルデヒド、またはケトン of いずれか1種としたものである。

【0010】また、請求項3の発明に係る電気化学デバイスは、前記アルコールをイソプロパノールとしたものである。

【0011】また、請求項4の発明に係る電気化学デバイスは、前記膜の表面に凹凸を形成したものである。

【0012】また、請求項5の発明に係る電気化学デバイスは、前記膜の表面に触媒層を形成したものである。

【0013】また、請求項6の発明に係る電気化学デバイスは、前記膜の表面に触媒粒子を担持したものである。

【0014】また、請求項7の発明に係る電気化学デバイスは、前記触媒を周期表8族元素としたものである。

【0015】また、請求項8の発明に係る電気化学デバイスは、固体高分子電解質の両面に電極を設けたもので、前記固体高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液により膨潤させ、前記電極とともに加圧一体化したものである。

【0016】また、請求項9の発明に係る電気化学デバイスは、固体高分子電解質の両面に電極を設けたもので、前記電極の各々の電極面積が異なり、かつ、各々の電極の端部が前記固体高分子電解質に対して対称の位置にないようにしたものである。

【0017】また、請求項10の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液に浸漬して該高分子電解質を膨潤させ、該高分子電解質の周囲を固定した後に乾燥し、該高分子電解質を厚み方向に収縮させるものである。

【0018】また、請求項11の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、前記高分子電解質を膨潤させた後に、その表面に凹凸を形成するものである。

【0019】また、請求項12の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質の表面に触媒を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布して該表面を膨潤さ

せ、その後乾燥させて該高分子電解質の表面に触媒層を形成するものである。

【0020】また、請求項13の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布すると同時に、前記表面に凹凸を形成するものである。

【0021】また、請求項14の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、前記触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を、前記触媒粒子を溶液中に懸濁させた懸濁液とするものである。

【0022】また、請求項15の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、前記有機溶媒またはその水溶液の高分子電解質の含有量を2%以下としたものである。

【0023】また、請求項16の発明に係る電気化学デバイスの製造方法は、前記水溶液のイソプロパノールの含有量を30%以下としたものである。

【0024】また、請求項17の発明に係る流体流路は、流路の内側に、所定の温度以上の温度領域では該流路の断面積を小さくする方向に変形し、所定の温度未満の温度領域では前記方向と相反する方向、すなわち該流路の断面積を大きくする方向に変形する流量制御部材を設けたものである。

【0025】また、請求項18の発明に係る流体流路は、流路の内側に、所定の組成の流体に接した場合に膨潤する材料を用いた流量制御部材を設けたものである。

【0026】また、請求項19の発明に係る流体流路は、前記材料を水分を吸収して膨潤する高分子吸水材としたものである。

【0027】また、請求項20の発明に係る流体流路は、流路の内側に、流体に含まれる所定の流体成分が所定の濃度以上の濃度である場合に、該流体成分を吸収して膨潤し、所定の濃度未満の濃度である場合に該流体成分を放出して収縮する材料を用いた流量制御部材を設けたものである。

【0028】また、請求項21の発明に係る流体流路は、前記材料を、水を吸収、放出する水素吸蔵合金としたものである。

【0029】また、請求項22の発明に係る流体流路は、前記流路を、並列に配置した複数の流路部としたものである。

【0030】また、請求項23の発明に係る流体流路は、前記流量制御部材を流路の出口側に設けたものである。

【0031】また、請求項24の発明に係る流体流路は、前記流路を、複数の溝が形成された流路板としたものである。

【0032】

【作用】請求項1の発明における電気化学デバイスは、固体高分子電解質を、有機溶媒またはその水溶液により膨潤させた高分子電解質を厚み方向に収縮させた膜とし

たことにより、当該膜の抵抗が低下し、膜の反応性及び利用率が向上する。

【0033】また、請求項2の発明における電気化学デバイスは、前記有機溶媒を、アルコール、エーテル、アルデヒド、またはケトンのいずれか1種としたことにより、膜の歪が低下し、均一性が高まる。したがって、膜の反応性及び利用率がさらに向上する。

【0034】また、請求項3の発明における電気化学デバイスは、前記アルコールをイソプロパノールとしたことにより、膜の歪がさらに低下し、均一性がさらに高まる。したがって、膜の反応性及び利用率が大幅に向上する。

【0035】また、請求項4の発明における電気化学デバイスは、前記膜の表面に凹凸を形成したことにより、膜と電極との密着性が向上し、膜の変形を防止する。

【0036】また、請求項5の発明における電気化学デバイスは、前記膜の表面に触媒層を形成したことにより、触媒作用により電気化学反応がスムーズに進行し、反応に必要な電圧が低下する。

【0037】また、請求項6の発明における電気化学デバイスは、前記膜の表面に触媒粒子を担持したことにより、触媒作用により電気化学反応がスムーズに進行し、反応に必要な電圧が低下する。

【0038】また、請求項7の発明における電気化学デバイスは、前記触媒を周期表8族元素としたことにより、Pt等の触媒作用により電気化学反応がさらにスムーズに進行し、反応に必要な電圧がさらに低下する。

【0039】また、請求項8の発明における電気化学デバイスは、固体高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液により膨潤させ、電極とともに加圧一体化したことにより、固体高分子電解質と電極との密着性が向上し、該固体高分子電解質の変形を防止する。

【0040】また、請求項9の発明における電気化学デバイスは、前記各電極の各々の電極面積が異なり、かつ各々の電極の端部が固体高分子電解質に対して対称の位置にないことにより、電極の周辺部ではどちらかの電極が該固体高分子電解質を支持し、該周辺部の機械的強度が向上する。

【0041】また、請求項10の発明における電気化学デバイスの製造方法は、膨潤させた高分子電解質の周囲を固定した後に乾燥することにより、該高分子電解質を厚み方向に収縮させ膜とするので、膜は、液中で膨潤すると、膜の厚みが増加し、面積が大きく広がるが、乾燥するとまたもとの大きさに戻る。この製法では、膨潤した状態で周辺部を枠で挟む等の方法により固定して乾燥することにより、面積は固定した状態つまり膨潤時の面積が保たれるが、体積は膨潤前の体積に戻るため、その分厚みが薄くなる。

【0042】また、請求項11の発明における電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質を膨潤させた後

に、その表面に凹凸を形成するので、この高分子電解質を膨潤させると軟らかくなり、可塑性が生じる。例えば、この状態で凹凸のある面を有する型を押し付けて離すと表面には押し付けた型の面の凹凸に応じた凹凸が形成され、乾燥させれば、曲率が小さい凹凸面になる。

【0043】また、請求項12の発明における電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布して該表面を膨潤させ、この膨潤させた面を乾燥させて該高分子電解質の表面に触媒層を形成するので、前記表面を一時的に膨潤・乾燥することにより、表面が凹凸になり、該表面に形成される触媒層の表面が凹凸になる。

【0044】また、請求項13の発明における電気化学デバイスの製造方法は、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布すると同時に、前記表面に凹凸を形成するので、この凹凸により塗布する溶液の染み込み具合に分布が生じ、該表面に形成される触媒層の表面が凹凸になる。

【0045】また、請求項14の発明における電気化学デバイスの製造方法は、触媒粒子を溶液中に懸濁させた懸濁液を塗布するので、形成される触媒層中の触媒粒子の分布が均一となる。

【0046】また、請求項15の発明における電気化学デバイスの製造方法は、有機溶媒またはその水溶液の高分子電解質の含有量を2%以下とするので、該溶液と固体高分子電解質との染みがよくなり、該溶液により表面に形成される触媒層と固体高分子電解質との密着性が高まる。

【0047】また、請求項16の発明における電気化学デバイスの製造方法は、前記水溶液のイソプロパノールの含有量を30%以下とするので、該水溶液と固体高分子電解質との染みがよくなり、該水溶液により表面に形成される触媒層と固体高分子電解質との密着性が高まる。また、乾燥中にイソプロパノールが空気中の酸素と反応を起こす危険性がなくなる。

【0048】また、請求項17の発明における流体流路は、流路の内側に、温度により変形する流量制御部材を設けたことにより、所定の温度以上の温度領域では該流路の断面積が小さくなり流体に対する抵抗が増加し、流れる流体の流量が減少し、所定の温度未満の温度領域では該流路の断面積が大きくなり、流体に対する抵抗が減少し、流れる流体の流量が増加する。

【0049】また、請求項18の発明における流体流路は、流路の内側に、所定の組成の流体に接した場合に膨潤する材料を用いた流量制御部材を設けたことにより、流路に所定の組成と異なる組成の流体が流れた場合、流量制御部材が収縮して流体に対する抵抗が減少し、該流体が通過し、該流路に所定の組成の流体が流れた場合、流量制御部材が膨潤して流体に対する抵抗が増加し、該流体の通過を阻止する。

【0050】また、請求項19の発明における流体流路は、前記材料を高分子吸水材としたことにより、流体中の水分量が増加することにより該高分子吸水材の吸水量が変化し、膨潤の度合も変化する。該流体中の水分量が増加した場合高分子吸水材が増加した水分を吸収して膨潤し、流体に対する抵抗が増加して、該流体の流量が減少し、該流体中の水分量が減少した場合、高分子吸水材が含有する水分を放出して収縮し、流体に対する抵抗が減少して該流体の流量が増加する。

【0051】また、請求項20の発明における流体流路は、流路の内側に、所定の流体成分の濃度により膨潤または収縮する流量制御部材を設けたことにより、該濃度が所定の濃度以上の場合前記流量制御部材が該流体成分を吸収して膨潤し、流体に対する抵抗が増加して該流体の流量が減少し、前記濃度が所定の濃度未満の場合前記流量制御部材が含有する流体成分を放出して収縮し、流体に対する抵抗が減少して該流体の流量が増加する。

【0052】また、請求項21の発明における流体流路は、前記材料を水素吸蔵合金としたことにより、流体中の水素濃度が所定の濃度以上の場合該水素吸蔵合金が流体中の水素を吸収して膨潤し、流体に対する抵抗が増加して該流体の流量が減少し、水素濃度が所定の濃度未満の場合前記水素吸蔵合金が含有する水素を放出して収縮し、流体に対する抵抗が減少して該流体の流量が増加する。

【0053】また、請求項22の発明における流体流路は、前記流路を並列に配置した複数の流路部としたことにより、各流路部の流体の流量を制御する。

【0054】また、請求項23の発明における流体流路は、流量制御部材を流路の出口側に設けたことにより、流路の出口側から流出する流体の流量を制御する。

【0055】また、請求項24の発明における流体流路は、前記流路を複数の溝が形成された流路板としたことにより、小スペースの流体流路を具現化する。

【0056】

【実施例】

実施例1. 以下、この発明の一実施例を図について説明する。図1は本発明の一実施例の電気化学デバイスの構成を示す断面図であり、21は高分子電解質膜、2、3は電極である。高分子電解質膜21は、厚み60 μ m、一边が95mmの正方形の膜であり、イソプロパノール（IPA）60%水溶液に浸漬した高分子電解質を膨潤した状態で厚み方向に収縮させ膜としたものである。

【0057】次に、電気化学デバイスの製造方法について説明する。図2は本実施例の薄い膜を製造する際の1工程中の概念的な平面図であり、図において22は高分子電解質膜、23は固定用の枠である。また図3にはパーフルオロスルホン酸膜としてデュボン社から市販されているナフィオン115膜を室温のイソプロパノール水溶液中で膨潤させた時の長さ（縦、横）変化を示すもの

である。イソプロパノール（以下IPAと略す）の濃度が60wt%の水溶液では、横が1.4倍、縦が1.6倍も伸びているので面積は2.24倍にも広がるが、これを乾燥するとまたもとの大きさに戻る。本実施例では厚さ135ミクロンのナフィオン115を60mm \times 70mmの長方形に切断し、IPA60%水溶液に浸漬した。この時膜22は約100 \times 100mmの正方形に広がった。これを外寸95mm角の2枚のポリカーボネート製の枠23で挟み、クリップではみ出た膜がずれないように挟みつけた。これを60℃の空气中で乾燥すると、95mm角の内側の膜は乾燥で縮む際にも95mm角のまま縮まなければならないので、乾燥したときの体積を維持するために、膜厚みが薄くなった。乾燥後に枠23からはみ出ている部分を切り取り、膜22を枠23からはみ出すと厚み60 μ mの95mm角の正方形の膜21が得られた。これにより、歪の無い薄い膜21が簡単に得られたと同時に、同じ面積のデバイスを製造するのに使用する膜の量を従来の半分に減少させることができた。また、図3に示すように膜の広がりにはIPA水溶液の濃度で変化するので、ナフィオン115の場合には、浸漬する液組成の調整により、60 μ m \sim 135 μ mの任意の厚みの膜を得られることがわかった。なお、この方法で薄膜化した膜を液中に浸漬すると、再び膨潤するので、さらに薄い膜を得ることも可能である。また、これは同じパーフルオロスルホン酸膜であっても、分子構造が異なると伸び方に大きな違いがあるので、異なった仕様のパーフルオロスルホン酸膜であれば、製造条件を変更する必要がある。

【0058】図4は乾燥したナフィオン115のX線回折図形を示すものであり、A、Bのようなクラスターの存在が示されている。また、IPAや水に浸漬したときのX線回折図形では、A、Bのクラスター径が大きくなっていることがわかる（図示せず）。しかし、この膜をIPAと水の混合液中に浸漬すると図5のCに示すような新しいクラスターの出現が観測された。また、これと並行して膨潤中の膜の抵抗を測定すると図6のように、IPA濃度によって大きく抵抗が変化することがわかった。特にIPA濃度が50%程度の時は膜の厚みが最大になっているにもかかわらず、最小抵抗を示しており、体積固有抵抗が最小になっていることを示している。これは、新しいクラスターの出現により、イオン移動の新たな経路ができたことに起因すると考えられる。膜をIPA水溶液や、その他このC（ $2\theta = 27^\circ$ ）に相当するクラスターを出現させる状態で、例えば膨潤した状態で使用することにより、電圧ロスが小さい運転を行なうことも可能である。

【0059】実施例2. 以下、この発明の実施例2を図について説明する。図7はナフィオン115に針を突き立て、圧力を変えていって針を侵入させた時の針先の位置を示すものであり、縦軸は乾燥した膜の厚みによって

規格化している。Bが乾燥した膜、AがIPA50%水溶液中に膨潤させた膜を使用した結果である。これにより、膨潤させた膜は圧力に応じて容易に変形することがわかった。図8はこの試験結果に基づいて膜の表面に凹凸をつけるためのプレスを行なう様子を示したものである。図中、27、28は凹凸をもつ型、29、30はプレス板である。この状態で面圧を加えた後に型と膜を合わせたまま乾燥した時の厚みの変化量を図9に示す。膜厚みの両面に凹凸をつけた場合は 50 kg/cm^2 程度の面圧を加えれば、ほぼ膜厚みに相当する厚みの凹凸ができることがわかる。これによって膜表面にできた凹凸の実体顕微鏡写真を図10に示す。

【0060】実施例3. 以下、この発明の実施例3を図11を用いて説明する。図11において、31は膜表面に形成された凹凸である。電解質膜の一部にIPA水溶液を塗布すると、上記実施例1に示したようにIPA水溶液が染み込んだ部分は膨潤するが、液中に浸漬した場合と異なり、膜が一様に延びず歪んでしまうので、これを防止するために触媒を塗布する窓を開けた固定用の枠23に膜22を挟み込む。続いて、塗布液の調整であるが、この実施例においては液中に触媒を含有するので、乾燥中に空気中の酸素とIPAが反応を起こす危険性があり、IPA濃度を30%以下に抑えた。もちろん真空中、不活性ガス雰囲気中での作業を実現できれば、IPA濃度を高くすることも可能である。また、これだけでは触媒は膜に付着させることはできるが、触媒粒子と電解質膜22の密着性を高めるために、高分子電解質を90%IPA水溶液中でオートクレーブにより溶解させた液を加えて、塗布液に2%の高分子電解質を溶質として含有させた。液の調合はまず、白金黒に水を加えて攪拌した後に高分子電解質を溶質として含有するIPA溶液を加えて攪拌し、超音波振動を10分間加えて、白金粒子の分散化を行った。これを枠23に挟んだ膜22にブラシで塗布した。塗布を行なうと、液のついた部分が膨潤して歪んだが、真空中で50℃で乾燥させるとまた元のようにまっすぐな膜に戻った。膜の塗布の時にブラシで膜をこすることにより、膜表面上には細かな溝が生じ、また、塗布する液の染み込み具合に分布が生じ、乾燥時の膜表面に細かな凹凸31を形成することができた。

【0061】実施例4. 以下、この発明の実施例4について説明する。実施例2に示したように、膨潤した膜22に凹凸のある型27、28を押し付けると、膜22が変形して型27、28の凹凸に対応した凹凸が膜22表面にできる。押し付ける型27、28の凹凸の形状が複雑であり、例えば、繊維が絡み合った状態のものでは、ある程度の面圧を越えると、膜22と型27、28は離れなくなる。そこで、図12に示すように、電極基材に用いられるカーボンペーパー41、42を型27、28の代わりに挿入し、 100 kg/cm^2 程度の面圧を加え

ば、面圧を開放してもカーボンペーパー41、42と電解質膜22は密着したままで一体化物となった。尚、電極に触媒を有する場合には、膨潤用の液中の有機物含有量を30%以下にする必要があるが、乾燥工程が完了するまで不活性ガスで雰囲気をつくることができる場合は、有機物含有量を高くすることも可能である。

【0062】実施例5. 以下、この発明の実施例5について説明する。図13は本実施例の寸法に差のある電極を用いた電気化学デバイスの断面図であり、図14は平面図である。ここで、45、46はスペーサーであり、47、48は電極2—スペーサー45、電極3—スペーサー46間の隙間を示す。電解質膜21には、ナフィオン115を実施例1の方法で $60\text{ }\mu\text{m}$ に薄膜化した15cm角のもの、電極2、3には厚み0.3mmのカーボンペーパーを使用し、電極2は10cm角、電極3は10.5cm角に切断した。スペーサーには電極より $50\text{ }\mu\text{m}$ 薄い、厚み $250\text{ }\mu\text{m}$ のアミドペーパーを使用した。スペーサー45は外形15cm角、内側に10.1cm角の穴を開け、スペーサー46は外形15cm角、内側に10.6cm角の穴を開けている。これらを図13、14に示すような配置に、重ね、 190°C 、 50 kg/cm^2 の面圧でホットプレスを行った。この一体化物をプレス装置から開放して厚みを測定すると、電極は膜に $60\text{ }\mu\text{m}$ 程度食い込み、一体化物は $550\text{ }\mu\text{m}$ の様な厚みを持った。この時、隙間47、48は0.5mm程度であり、隙間の膜に対向する側には、電極3かスペーサー45が存在し、一体化物を片手で持っても電極とスペーサーの強度により、変形をおこさず、まっすぐな平面を保っていた。また、この一体化物を湿度が20%~60%変化する空气中に数日間放置したが、反りや歪を生じなかった。また、この電気化学デバイスを固体高分子電解質形燃料電池に使い、一度運転した後に、分解しても何等形状に変化が見られず、また組み立てて使用することができた。

【0063】なお、本実施例においては、スペーサーにアミドペーパーを用いたが、その他、PTFEやPFAシート並びにポリイミドフィルムのように、製造・運転時の条件に耐えられる耐熱性を有する物で有れば使用可能である。しかし、アミド紙やポリイミドはホットプレスの温度でも軟化しないので、隙間を一定に保つことができるが、PTFEやPFAのシートはホットプレスの温度では軟化するので、隙間47、48が広がることがある。しかし、一度一体化した後は寸法安定性が高く、運転中の温度や湿度の変化に対しても開けた穴の位置や大きさが変化することは無い。

【0064】実施例6. 以下、この発明の実施例6について説明する。図15は温度により有効断面積が変化する流路51の進路方向の断面を示すものであり、52は温度により変形する調節板（流量制御部材）である。ここでは、 70°C 以下で流路壁53に沿い、 80°C でほぼ

90°に曲がるバイメタルを使用した。また、流路壁53には、白金系の触媒が担持してある。

【0065】ここで、流路51に燃料排ガスと空気の混合ガス（流体）54を流し、余分な燃料を燃焼させる。混合ガス54の温度が70℃の時は調節板52は流路壁53に沿っていて、流路抵抗が小さく、燃焼は最大限に行われるが、燃焼反応が拡大し、流路51内の温度が上昇して、70℃を越えると調節板52が反りだして、流路51の有効面積が減少し、混合ガス54の流量が減少する。流量の減少により、燃焼による発熱量が減少し、温度が下がり始める。すると調節板52がまた、流路壁53に沿って抵抗が減少し、流量が増加する。以上のように混合ガス54の温度が70℃付近になるようにこの流路51の断面積を自動的に調節することができる。また、本実施例では、調節板52をスポット溶接技術で取り付けた。調節板52の材質は温度によって変形し、かつ混合ガス54によって冒されないものであれば、例えば形状記憶合金や合成繊維を用いたものを使用することも可能であるし、接着やその他の方法で取り付けることは可能である。また、運転条件により、実質的な変形が行われる温度は任意に設定してよい。

【0066】ここで、上記実施例の他の実施例について説明する。図16は本実施例の流体の組成により膨潤・収縮する材料を流路壁に担持させて、流体組成により有効断面積が変化する流路の垂直断面を示すものであり、55は水を含むと膨潤する高分子材料（高分子吸水材）、56は流路を構成する材料であり、孔径0.2mmの金属発砲材を用いたフィルターの一部を拡大したものである。

【0067】ここでこのフィルター56にガソリンを流すと、高分子材料55は、ガソリン単独の時は収縮しているの、ガソリンはフィルター56を通過することができる。しかし、ガソリン中に水が混入していると、高分子材料55は膨潤して、フィルター56の流路57が塞がり、流れなくなるので、水が混入したガソリンが入ることを防止できる。

【0068】実施例7. 以下、この発明の実施例7について説明する。図17は本実施例出口側流路に高分子吸収材を担持した流路を持つ流体流路板の平面図である。流動板4はカーボン板に機械加工により溝を掘ったものであり、60は主表面、62は流体供給口、63は流体総入口、6は並列した流路、64は流体総出口、65は流体排出口であり、61は流体が反応するデバイスの支持部である。71は高分子吸水材であり、実施例1で使ったパーフルオロスルホン酸をイソプロパノールに溶かした液を各流路6の出口から1cmまでのところに塗布・乾燥後、190℃の空气中で2分間保持して、定着させた。また、図18は流路6の概念的な断面図である。

【0069】流体供給口62より、水分を含む流体を流すと、流体は流体総入口63を通過して並列した流路6a

～6mに分岐して流れ、流体総出口64を経由して流体排出口65から出ていく。このとき、流体支持部6で支えているデバイスで水分を消費する反応が行われていると、流体総出口65の流体の水分量は流体総入口63の中の水分より少なくなる。一方、各流路6a～6mについて見ると、デバイスでの反応の面内分布や、各流路を流れる流体の流量により、各流路の出口流体の水分量は異なることになる。仮に、流路6iの部分での反応量が流体流量に対して少ない場合は、流路6i出口での水分量が多くなる。そうすると流路6i内の吸水材71は図18の左の状態から右のように膨潤して流路断面積が減少し、他の流路より抵抗が大きくなって、流路6iを流れる流体量は減少し、他の抵抗の低い流路に流れる。これが各流路で行われるので、各流路6a～6mの出口での水分量はほぼ一定になるように流量分布が自動的に調節される。

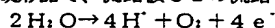
【0070】また、この実施例では一つの流動板内での流量分布についてのみ記述したが、例えばこのような流路板と反応デバイスを複数積層して、各流体流動板に流れる流体の流量を調節する場合には、各流動板の総流体出口64の部分に上記の様な吸水材を用いることも可能である。また、高分子吸水材は、耐熱、耐薬品性の点で運転条件に見合うならば、他の種類の材質のものを用いることも可能である。

【0071】実施例8. 以下、この発明の実施例8について説明する。図は図17、18に準ずる。流動板4はSUS316に機械加工により溝を掘ったものであり、高分子吸水材71の代わりに水素吸蔵合金を用いたものである。この水素吸蔵合金はパラジウム/シルバー合金から構成され、流路出口に孔径10μmのSUSメッシュを設けて保持した。

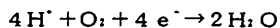
【0072】流体供給口62より、水素を含んだガスを流すと、ガスは流体総入口63を通過して並列した流路6a～6mに分岐して流れ、流体総出口64を経由して流体排出口65から出ていく。このとき、流体支持部61で支えているデバイスで水素を消費する反応が行われていると、流体総出口65のガス中の水素濃度は流体総入口63中の水素濃度より低くなる。一方、各流路6a～6mについて見ると、デバイスでの反応の面内分布や、各流路を流れるガス流量により、各流路の出口ガスの水素濃度は異なることになる。仮に、流路6iの部分での水素ガス消費量がガス流量に対して少ない場合は、流路6i出口での水素濃度が高くなる。そうすると流路6i内の水素吸蔵合金は水素吸蔵量が膨潤して流路断面積が減少し、他の流路より抵抗が大きくなって、流路6iを流れるガス流量は減少し、他の抵抗の低い流路に流れる。これが各流路で行われるので、各流路の出口での水素濃度がほぼ一定になるように流量分布が自動的に調節される。また、この実施例では水素吸蔵合金としてパラジウム合金を用いたが、ランタン/ニッケル系その他の

合金を用いても差し支えない。

【0073】実施例9。以下、実施例9について説明する。図19は上記実施例1の電気化学デバイスと実施例7の流路板を適用した除湿装置81である。流路板82はポリプロピレンの成形品で、出口側流路壁には凹凸があり、そこに高分子吸水剤を担持させている。対向の流路板83もポリプロピレン成形品で、流路板82の流路



水素イオンはアノード上で電子を得て水素に還元される



結局、カソード側の水はアノード側に移動することになり、カソード側の空間の湿度を下げることになる。

【0075】ここで、空気を除湿装置8に流すと、上下の流路での圧力損失の違いから、空気の97%が流路6に流れる。そこで、直流電源を起動すると流路6を流れる空気は、アノード2上で式(3)の反応が生じ、空気中の水分が分解して、プロトンが電解質4中をカソード2に向かって移動し、式(4)の反応に依って流路7を流れる空気中の酸素と結合し、水となって出て来る。ここで、並行した流路6で、流れる空気の量に分布がある場合、出口ガスの水分量に差が生じるので、実施例7において説明したように、各ガス流路に最適にガスが配分され、効率よく空気を除湿するとともに、酸素濃度を高めることができる。また、空気中に一酸化炭素を含む場合には式(3)の反応より優先して、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素に変換されるので、一酸化炭素除去能力もある。この除湿装置81に空気を送り込むと相対湿度は元の場合より40~50%も低くできることが分かった。

【0076】実施例10。以下、実施例10について説明する。図20はこの実施例の空気清浄器90のガスフロー図であり、81は上記実施例9の除湿装置、91はファン、92は静電フィルター、93は水タンク、また94はエアコンである。セイデンフィルターには、三井石油化学製のシンテックスEL/EB-20Nを用いた。

【0077】次に動作について説明する。電源(図示せず)を投入すると、ファン91が回り、空気は静電フィルター92で煙草の煙やほこり等の浮遊微粒子が除去され、除湿装置90にはいる。除湿装置90では空気中の湿度を減少させるとともに、一酸化炭素を除去し、酸素富化が行われた空気を排出する。また、対極では純水が生成するので、これをタンク93に蓄えることができる。この空気清浄器90を例えば自動車に用いた時は、車内は湿度が高く、また沿道には一酸化炭素が多いので、本質的な空気の浄化には最適である。また、除湿装置81に導入される空気は塵や煙が除かれているので、電解質膜21を汚染することが少なく、除湿装置81の寿命を大きく延ばすことができた。またこの空気清浄器90からの排出空気をエアコン94に送れば、湿度が低

の1/6の流路断面積をもっている。アノード2、カソード3は外部直流電源に接続されている。

【0074】次に動作について説明する。この除湿装置81は、空气中で両極に直流電圧を印加すると、電気化学反応により、カソード側では空気中の水分が電子を失って水素イオンとなり電解質膜中をアノード側に移動する。

(3)

が、空气中の酸素と反応して水になる。

(4)

いので冷却フィンでの結露がなく、冷却時に空気吹き出し口から真っ白な空気が出るようなことは無くなるとともに、フィンでの伝熱抵抗を低く保つことができるので、冷却効率が高くなる。

【0078】実施例11。以下、実施例11について説明する。図21は上記実施例1、3、5に示した電気化学デバイスと実施例8の流路板を燃料側に用いた燃料電池の積層体100の概念的な断面図である。膜21はナフィオン115をIPA50%水溶液で膨潤・薄膜化したもので、それに触媒として白金黒を実施例3に示す方法で塗布し、実施例5に示す寸法構造で組み立てて一体化物とし、セパレーターに開けられたガス供給・排出口および位置決めのための穴を開けた。組立は一体化物もセパレーターも容易に手で扱うことができるので、積層体端板(図示せず)の位置決め穴に棒を立てて、その棒に各位置決め穴を通すようにしてセパレーター板と一体化物を交互に重ねて10セル積層した。最後に片方の端板をのせて、皿パネを介して電池での面圧が6kg/cm²になるように締め込んだ。

【0079】次に動作について説明する。端板から加湿した空気と水素を含んだ燃料を各電池の流路7、6に流れるように流すと、スタック端板間で約10Vの電圧を発生した。外部回路でスタックに電流が流れるようにしたところ、スタック内に電流が流れ熱の発生に依って、スタックの温度が上がっていった。この時、アノード2上では式(1)の反応により、水素が電子を放出して、膜21中をカソード3に向かって移動する。一方、カソード3では水素イオンと酸素が結び付き、電子を得て式(2)の反応により水が生成する。燃料に二酸化炭素を30%含む水素ガスを使用した場合には、燃料利用率が80%の時、出口の水素ガス濃度は3.2%となる。並行した流路の入口での水素濃度はどの流路においても70%で同じであるが、出口では実際に反応した量と流れた燃料流量に差がある場合には、異なったものになる。その差が激しいときはセル面内の一部では反応が起きなくなり、電流が一部に集中することにより、特性が低下する。しかし、本発明の燃料電池の燃料側出口流路には水素吸蔵合金が仕込まれており、出口水素の濃度を一定に保つように自動的に調節できるので、最低限の燃料を供給するだけで高特性を出すことができた。また、膜が非

常に薄いので、抵抗が従来の半分になり、高い電流密度でも高特性を維持することができた。尚、燃料に純水を投入した場合には入口と出口で水素濃度がほとんど変化しないので水素吸蔵合金を用いた流量制御の効果は小さくなってしまふ。しかし、式(7)の反応が進むためにはアノード側の水も水素イオンと共に膜中を移動するので、燃料ガス中の水分が消費されることになり、実施例7の高分子吸水剤を用いることで流量分配の最適化を行うことは可能である。

【0080】実施例12。以下、実施例12について説明する。図22は実施例1の薄い電解質膜21を用いた水素ガス濃度センサー110の概念的な断面図である。図において、2は被測定ガスに触れる電極、3は空気電極である。電極材料には直径5mmの従来のガス拡散電極を用いた。膜はIPA濃度を20%にして厚み80μmに

$$E = RT / 2F \times \ln(P_H / P_r) \dots\dots\dots (5)$$

ただし、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、 P_H は被検査ガス中の水素ガス分圧、 P_r は純水素の圧力を示す。この実施例の水素ガス濃度センサー11

$$E = RT / 2F \times \ln(0.105 P_H) \dots\dots\dots (6)$$

そこで、この電圧を測定することにより、排ガス中の水素濃度を測定することができる。またこの時被測定ガスは原理的には被破壊であるので、そのまま水素回収装置等へ戻すことが可能である。本実施例では膜の厚みを80μmにしたが、実験の結果これより薄い場合にはガスの透過により正確な電圧が生じないことがあった。またこれ以上厚くても構わないが、薄い膜を使うことに依ってコストを低減することができた。

【0082】実施例13。以下、実施例13について説明する。図23は実施例2の凹凸を持った膜22に無電解白金メッキを行い、さらに実施例5の構造とした電気化学デバイスを用いた電解槽120であり、21が電解質膜、3がアノード、2がカソードである。121はアノード集電体、122はカソード集電体、123は水供給口、124は酸素排出口、125は水素排出口であ



ここで、電極2、3間に直流電圧を印加すると、アノード3上では(7)式の反応により水が分解して酸素が発生し、一方カソード2では、(8)式に従い水素ガスが発生する。電極2、3間に2Vの電圧を印加すると、電流密度が600mA/cm²となり従来の平坦な膜に比べ

1、2倍もの電流を流すことができた。また、電極2と電極3の大きさが違うので膜の強度が上がり、槽内の水を抜き取って乾燥してしまった場合でも膜が損傷することが無くなった。

【0084】実施例14。以下、実施例14について説明する。図24は実施例2の凹凸を持った膜に実施例3



調整した。111、112は一体のポリエチレン成形フレームで、フレーム111には被検査ガスを流す流路6が形成され、フレーム112には大気と触れるように直径1mmの穴113が開度50%になるように形成されている。電極2、3には電圧取り出し用の導線が接続されている。ポリエチレン成形フレーム111、112を開いた状態で電極2、3と膜21をのせて、挟みこむことで、一体の水素ガス濃度センサー110を作成した。

【0081】次に動作について説明する。この発明の水素ガス濃度計は、片側の極に純水を流し、もう一方の極に水素を含んだ被検査ガスを導入すると、ネルンストの式(5)に対応した電位Eが両極間に発生するので、その電圧を測定することにより被検査ガス中の水素濃度を知ることができる。

0では、センサー110を空気中において、流路6に燃料排ガスを流すと、電極2—3間には排ガスの水素濃度 P_H に応じて式(6)の電圧が発生する。

る。尚、電極2、3の基材には厚さ0.1mmのチタンエクスパンダメタルを用い、電極2には白金メッキを、電極3にはイリジウムメッキを行った。電解質膜21にはパーフルオロスルホン酸膜としてナフィオン膜を使用した。

【0083】次に動作について説明する。この電解槽120は、例えばアノード側に水を供給し、両極に直流電圧を印加すると電気化学反応により、アノード3では水は電子を失って水素イオンと酸素ガスになり、酸素ガスは気体として発生し、水素イオンは電解質膜中をカソード2側へ移動する。一方、カソード2では水素イオンは電子を得て水素ガスとして発生する。このとき、電気化学反応での抵抗が小さくなっているので、水から酸素と水素を効率よく得ることができる。

の方法で触媒を担持させて、チタンメッシュと150℃でホットプレスを行った電気化学デバイスと実施例8の流路板を用いた水素精製装置130の断面図である。電気化学デバイスの下側部分がアノード3、上側部分がカソード2である。流路板82はタンタル製でパラジウムを流路6に張り付けてある。流路板83はSUS316L製で流路7が形成されている。

【0085】次に動作について説明する。この水素ガス精製装置130は、アノード側に不純物を含む水素ガスを流し、電圧を印加すると水素ガスだけが反応して水素イオンとなり、電解質膜中をカソード側へ移動する。

カソード側では水素イオンが電子を得て水素ガスに還元される。電解質膜中は水素イオンしか移動できないので、カソード側では純粋な水素を得ることができる。

【0086】ここで、不純物に二酸化炭素を含む水素ガスをガス流路6に導入し、流路板82に流路板83に対して2Vの電圧をかけるとアノード3上で式(9)の反応が生じ、水素ガスのみがプロトンとなって電解質膜21をカソード2に向かって移動し、式(10)の反応に依って水素ガスに戻り流路7中に導入される。流路板82の各並行した流路6の出口側では流れる被精製ガスが多いか、反応量が少ない場合水素濃度が高くなり、張り付いていたパラジウムが膨潤して流路断面面積が減少して他の流路に回る。これにより、各流路から出る水素濃度がほぼ一定となり、被精製ガス中のかなりの水素が回収できるようになった。また、電解質膜の表面積が大きくなったために、従来の精製装置に比べ処理流量が大幅に増大し、効率が向上した。

【0087】

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明によれば、固体高分子電解質を、有機溶媒またはその水溶液により膨潤させた高分子電解質を厚み方向に収縮させた膜のように構成したので、当該膜の抵抗を低下させることができ、膜の反応性及び利用率を向上させる効果がある。

【0088】また、この請求項2の発明によれば、前記有機溶媒を、アルコール、エーテル、アルデヒド、またはケトンのいずれか1種のように構成したので、膜の歪を低下させることができ当該膜の均一性を高めることができる。したがって、膜の反応性及び利用率をさらに向上させる効果がある。

【0089】また、この請求項3の発明によれば、前記アルコールをイソプロパノールのように構成したので、膜の歪をさらに低下させることができ、当該膜の均一性をさらに高めることができる。したがって、膜の反応性及び利用率を大幅に向上させる効果がある。

【0090】また、この請求項4の発明によれば、前記膜の表面に凹凸を形成するように構成したので、膜と電極との密着性を向上させることができ、膜の変形を防止できる効果がある。

【0091】また、この請求項5の発明によれば、前記膜の表面に触媒層を形成するように構成したので、触媒作用により電気化学反応をスムーズに進行させることができ、反応に必要な電圧を低下できる効果がある。

【0092】また、この請求項6の発明によれば、前記膜の表面に触媒粒子を担持するように構成したので、触媒作用により電気化学反応をスムーズに進行させることができ、反応に必要な電圧を低下できる効果がある。

【0093】また、この請求項7の発明によれば、前記触媒を周期表8族元素のように構成したので、Pt等の触媒作用により電気化学反応をさらにスムーズに進行さ

せることができ、反応に必要な電圧をさらに低下できる効果がある。

【0094】また、この請求項8の発明によれば、固体高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液により膨潤させ、前記電極とともに加圧して一体化したように構成したので、固体高分子電解質と電極との密着性を向上させることができ、該固体高分子電解質の変形を防止できる効果がある。

【0095】また、この請求項9の発明によれば、各電極の各々の電極面積が異なり、かつ、各々の電極の端部が固体高分子電解質に対して対称の位置にないように構成したので、電極の周辺部ではどちらかの電極により該固体高分子電解質を支持し、該周辺部の機械的強度及び寸法安定性を向上させることができ、製品の歩留りを向上させることができ、組立、修理のコストを低減できる効果がある。

【0096】また、この請求項10の発明によれば、高分子電解質を有機溶媒またはその水溶液に浸漬し膨潤させ、該高分子電解質の周囲を固定した後に乾燥し、該高分子電解質を厚み方向に収縮させるように構成したので、抵抗の低い薄い電解質膜を容易に得ることができ、少ない膜材料から広い面積の膜を得ることができる効果がある。

【0097】また、この請求項11の発明によれば、高分子電解質を膨潤させた後に、その表面に凹凸を形成するように構成したので、反応面積が増加した高性能な膜を低コストで製造することができる効果がある。

【0098】また、この請求項12の発明によれば、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布して該表面を膨潤させ、その後乾燥させて該高分子電解質の表面に触媒層を形成するように構成したので、前記表面に曲率がより小さい凹凸を形成することができ、触媒層の表面積が増加した高性能な膜を低コストで製造することができる効果がある。

【0099】また、この請求項13の発明によれば、高分子電解質の表面に触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を塗布すると同時に、前記表面に凹凸を形成するように構成したので、触媒層の表面に容易かつ低コストで凹凸を形成することができる効果がある。

【0100】また、この請求項14の発明によれば、触媒粒子を含む有機溶媒またはその水溶液を、前記触媒粒子を溶液中に懸濁させた懸濁液のように構成したので、触媒層中の触媒粒子の分布を均一にできる効果がある。

【0101】また、この請求項15の発明によれば、有機溶媒またはその水溶液の高分子電解質の含有量を2%以下とするように構成したので、触媒層と固体高分子電解質との密着性を向上させる効果がある。

【0102】また、この請求項16の発明によれば、前記水溶液のイソプロパノールの含有量を30%以下とするように構成したので、触媒層と固体高分子電解質との

密着性を向上させ、乾燥中にインプロパノールが空気中の酸素と反応を起こす危険性がなくなる効果がある。

【0103】また、この請求項17の発明によれば、流路の内側に、所定の温度以上の温度領域では該流路の断面積を小さくする方向に変形し、所定の温度未満の温度領域では前記方向と相反する方向に変形する流量制御部材を設けるように構成したので、容易かつ低コストで流体の流量を制御できる効果がある。

【0104】また、この請求項18の発明によれば、流路の内側に、所定の組成の流体に接した場合に膨潤する材料を用いた流量制御部材を設けるように構成したので、容易かつ低コストで流体の流量を制御できる効果がある。

【0105】また、この請求項19の発明によれば、前記材料を、水分を吸収して膨潤する高分子吸水材のように構成したので、容易かつ低コストで、水分を含有する流体の流量を制御できる効果がある。

【0106】また、この請求項20の発明によれば、流路の内側に、流体に含まれる所定の流体成分が所定の濃度以上の濃度の場合に該流体成分を吸収して膨潤し、所定の濃度未満の濃度の場合に該流体成分を放出して収縮する材料を用いた流量制御部材を設けるように構成したので、容易かつ低コストで流体の流量を制御できる効果がある。

【0107】また、この請求項21の発明によれば、前記材料を、水を吸収、放出する水素吸蔵合金のように構成したので、容易かつ低コストで水を含有する流体の流量を制御できる効果がある。

【0108】また、この請求項22の発明によれば、前記流路を、並列に配置した複数の流路部のように構成したので、容易かつ低コストで各流路部の流体の流量を制御することができ、運転コストを低減できる効果がある。

【0109】また、この請求項23の発明によれば、流量制御部材を流路の出口側に設けるように構成したので、流路の出口側から流出する流体の流量を容易かつ低コストで制御することができ、運転コストを低減できる効果がある。

【0110】また、請求項24の発明によれば、前記流路を複数の溝が形成された流路板のように構成したので、小スペースの流体流路を具現化することができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1による電気化学デバイスを示す断面図である。

【図2】この発明の実施例1による電気化学デバイスの製造方法を示す平面図である。

【図3】液組成と膜の膨潤の関係を示す図である。

【図4】乾燥したナフィオン115のX線回折図形を示す図である。

【図5】膨潤したナフィオン115のX線回折図形を示す図である。

【図6】膜を膨潤させた場合の抵抗を示す図である。

【図7】この発明の実施例2による膜の針侵入試験結果を示す図である。

【図8】この発明の実施例2による電気化学デバイスの製造方法を示す図である。

【図9】面圧と厚み変化量との関係を示す図である。

【図10】この発明の実施例2による電気化学デバイスの膜表面の顕微鏡写真図である。

【図11】この発明の実施例3による電気化学デバイスを示す断面図である。

【図12】この発明の実施例4による電気化学デバイスの製造方法を示す断面図である。

【図13】この発明の実施例5による電気化学デバイスを示す断面図である。

【図14】この発明の実施例5による電気化学デバイスを示す平面図である。

【図15】この発明の実施例6による流路を示す断面図である。

【図16】この発明の実施例6の他の実施例の流路を示す流路方向の断面図である。

【図17】この発明の実施例7による流体流路板を示す平面図である。

【図18】この発明の実施例7による流体流路板の部分拡大断面図である。

【図19】この発明の実施例9による除湿装置を示す断面図である。

【図20】この発明の実施例10による空気清浄器の構成を示すフロー図である。

【図21】この発明の実施例11による燃料電池の構成を示す断面図である。

【図22】この発明の実施例12による水素ガス温度センサーを示す断面図である。

【図23】この発明の実施例13による電解槽を示す断面図である。

【図24】この発明の実施例14によるガス精製装置を示す断面図である。

【図25】従来の燃料電池の構成を示す断面図である。

【図26】従来の燃料電池の流体流動板の構成を示す平面図である。

【符号の説明】

2 アノード電極（電極）

3 カソード電極（電極）

4 流動板

6 流路

21 高分子電解質膜

22 高分子電解質膜

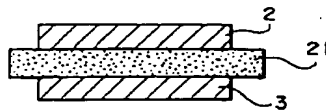
23 枠

31 凹凸

- 51 流路
52 調節板 (流量制御部材)
53 流路壁
54 混合ガス (流体)

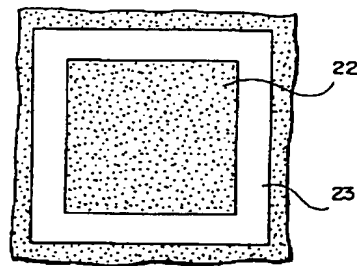
- 55 高分子材料 (高分子吸水材)
71 高分子吸水材
82 流路板
83 流路板

【図1】



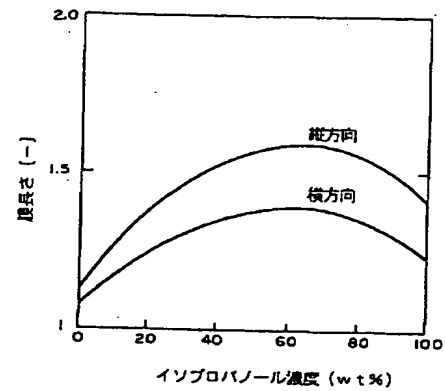
- 2: アノード電極 (電極)
3: カソード電極 (電極)
21: 高分子電解質膜

【図2】

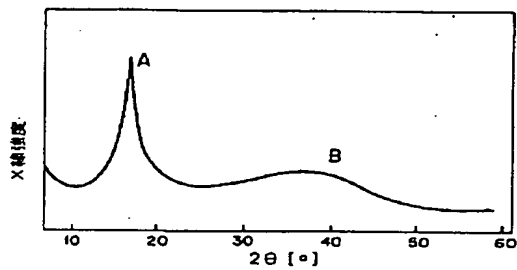


- 22: 高分子電解質膜
23: 枠

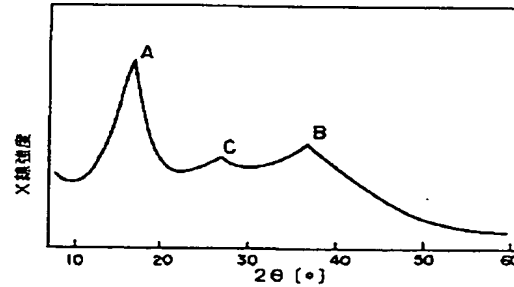
【図3】



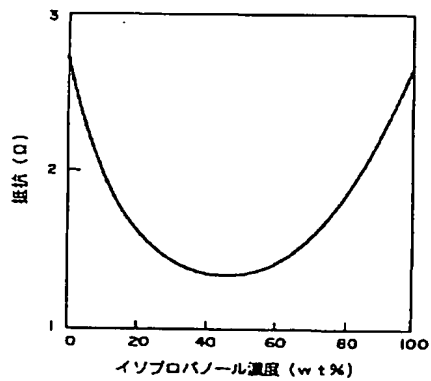
【図4】



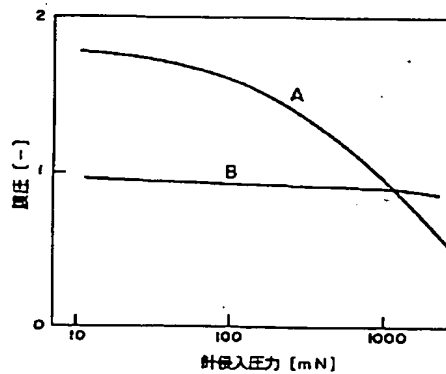
【図5】



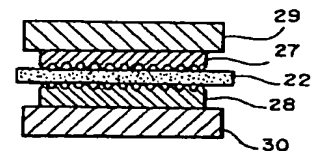
【図6】



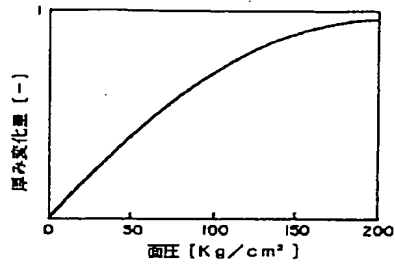
【図7】



【図8】



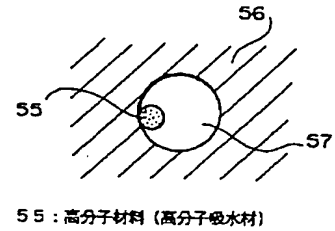
【図9】



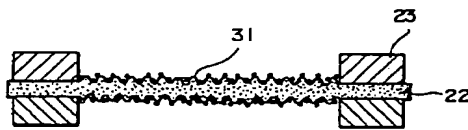
【図10】



【図16】

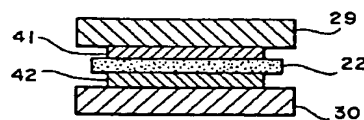


【図11】

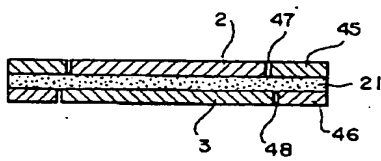


31 : 凹

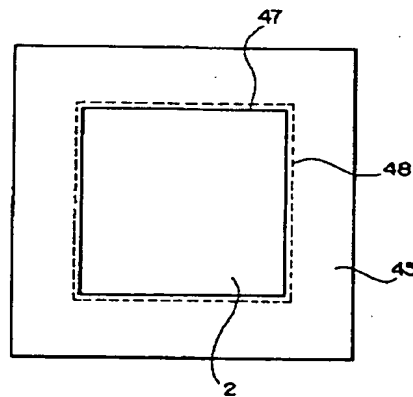
【図12】



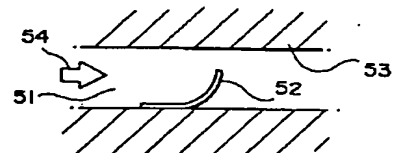
【図13】



【図14】

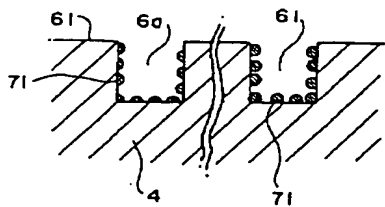


【図15】

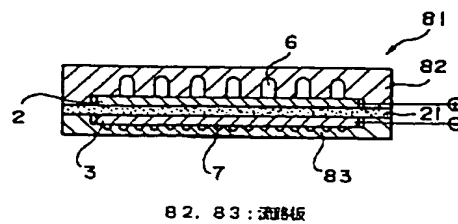


51 : 流路
52 : 調節板 (流量制御部材)
53 : 流路壁
54 : 混合ガス (流体)

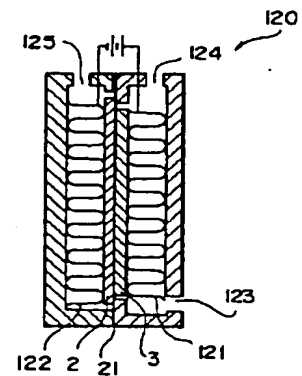
【図18】



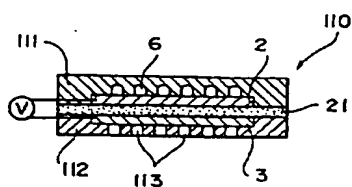
【図19】



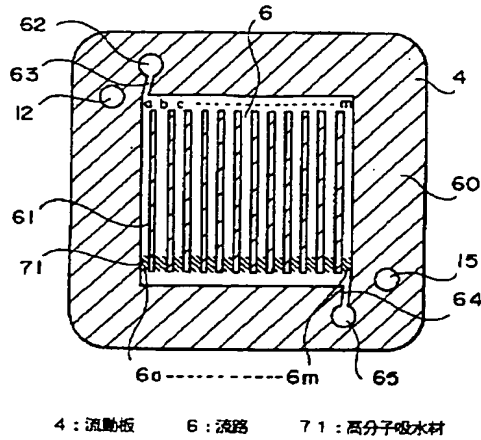
【図23】



【図22】

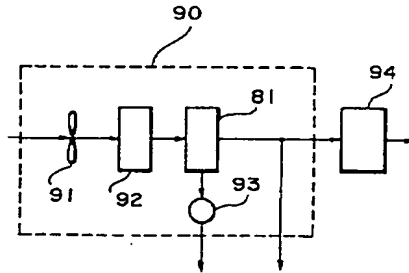


【図17】

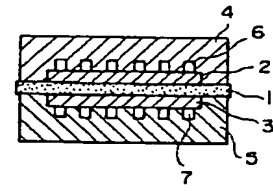


4: 流動板 6: 流路 71: 高分子吸水材

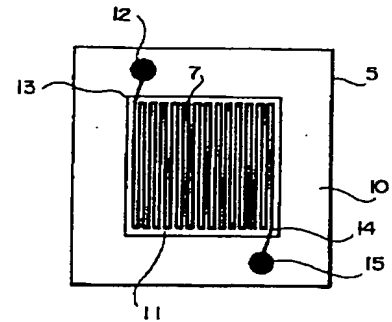
【図20】



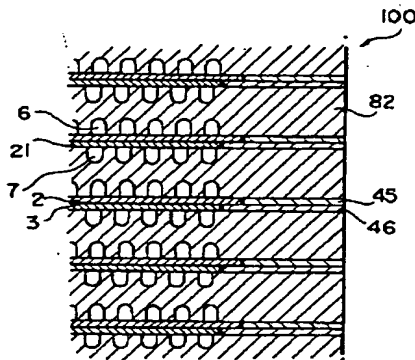
【図25】



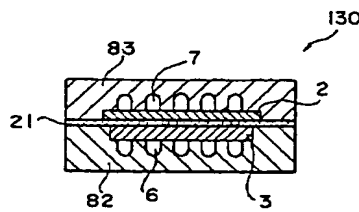
【図26】



【図21】



【図24】



【手続補正書】

【提出日】平成5年7月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】ここで、流路51に燃料排ガスと空気の混合ガス（流体）54を流し、余分な燃料を燃焼させる。混合ガス54の温度が70℃の時は調節板52は流路壁53に沿っていて、流路抵抗が小さく、燃焼は最大限に行われるが、燃焼反応が拡大し、流路51内の温度が上昇して、70℃を越えると調節板52が反りだして、流路51の有効面積が減少し、混合ガス54の流量が減少する。流量の減少により、燃焼による発熱量が減少し、温度が下がり始める。すると調節板52がまた、流路壁53に沿って抵抗が減少し、流量が増加する。以上のよ

うに混合ガス54の温度が70℃付近になるようにこの流路51の断面積を自動的に調節することができる。また、本実施例では、調節板52をスポット溶接技術で取り付けた。調節板52の材質は温度によって変形し、かつ混合ガス54によって冒されないもので有れば、例えば形状記憶合金や合成繊維を用いたものを使用することも可能であるし、接着やその他の方法で取り付けることは可能である。また、運転条件により、実質的な変形が行われる温度は任意に設定してよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

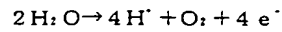
【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

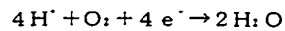
【補正内容】

【0074】次に動作について説明する。この除湿装置81は、空気中で両極に直流電圧を印加すると、電気化

学反応により、アノード側では空気中の水分が電子を失って水素イオンとなり電解質膜中をカソード側に移動す



水素イオンはカソード上で電子を得て水素に還元される



結局、アノード側の水はカソード側に移動することになり、アノード側の空間の湿度を下げることになる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】ここで、空気を除湿装置8に流すと、上下の流路での圧力損失の違いから、空気の97%が流路6に流れる。そこで、直流電源を起動すると流路6を流れる空気は、アノード2上で式(3)の反応が生じ、空気中の水分が分解して、プロトンが電解質4中をカソード3に向かって移動し、式(4)の反応に依って流路7を流れる空気中の酸素と結合し、水となって出て来る。ここで、並行した流路6で、流れる空気の量に分布がある場合、出口ガスの水分量に差が生じるので、実施例7において説明したように、各ガス流路に最適にガスが配分され、効率よく空気を除湿するとともに、酸素濃度を高めることができる。また、空気中に一酸化炭素を含む場合には式(3)の反応より優先して、一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素に変換されるので、一酸化炭素除去能力もある。この除湿装置81に空気を送り込むと相対湿度は元の場合より40~50%も低くできることが分か

$$E = RT / 2F \times 1n(P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2^0}) \dots\dots\dots (5)$$

ただし、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、 P_{H_2} は被検査ガス中の水素ガス分圧、 $P_{\text{H}_2^0}$ は純水素の圧力を示す。この実施例の水素ガス濃度センサ11

$$E = \Delta G / 2F + RT / 2F \cdot 1n(0.458 P_{\text{H}_2}) \dots\dots\dots (6)$$

ΔG : 水生成のギブス自由エネルギー変化

そこで、この電圧を測定することにより、排ガス中の水素濃度を測定することができる。またこの時被測定ガスは原理的には被破壊であるので、そのまま水素回収装置等へ戻すことが可能である。本実施例では膜の厚みを80 μm にしたが、実験の結果これより薄い場合にはガスの透過により正確な電圧が生じないことがあった。またこれ以上厚くても構わないが、薄い膜薄を使うことに依

る。

..... (3)

が、空気中の酸素と反応して水になる。

..... (4)

った。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】実施例10。以下、実施例10について説明する。図20はこの実施例の空気清浄器90のガスフロー図であり、81は上記実施例9の除湿装置、91はファン、92は静電フィルター、93は水タンク、また94はエアコンである。静電フィルターには、三井石油化学製のシンテックスEL/EB-20Nを用いた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】次に動作について説明する。この発明の水素ガス濃度計は、片側の極に純水素を流し、もう一方の極に水素を含んだ被検査ガスを導入すると、ネルンストの式(5)に対応した電位Eが両極間に発生するので、その電圧を測定することにより被検査ガス中の水素濃度を知ることができる。

0では、センサー110を空気中において、流路6に燃料排ガスを流すと、電極2-3間には排ガスの水素濃度 P_{H_2} に応じて式(6)の電圧が発生する。

ってコストを低減することができた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図22

【補正方法】変更

【補正内容】

【図22】この発明の実施例12による水素ガス濃度センサーを示す断面図である。